

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **10-120499**

(43)Date of publication of application : **12.05.1998**

(51)Int. Cl.

**C30B 33/00**

**C01B 13/14**

**C04B 41/89**

**C30B 29/22**

**H01B 3/00**

(21)Application number : **08-277825**

(71)Applicant : **TOKAI RUBBER IND LTD**

(22)Date of filing : **21.10.1996**

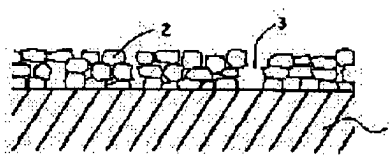
(72)Inventor : **KANBE YUMI  
ISAJI MASAHIKA**

## (54) MULTIPLE OXIDE THIN FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a stable multiple oxide thin film with improved properties by subjecting sealing treatment with an electrical insulating material to the porous surface or pinholes on a multiple oxide thin film formed on a substrate by hydrothermal synthesis.

SOLUTION: First, an autoclave is charged with an aqueous solution of stock metal salt and a substrate followed by heating under pressure to carry out a hydrothermal synthesis and form a multiple oxide thin film 2 on the substrate 1. In this case, the hydrothermal synthesis may be conducted in two stages, i.e., crystal nuclei formation and crystal growth, according as necessary, or may be conducted while vibrating the autoclave perpendicularly. Subsequently, the porous part and pinhole part among crystal grains on the multiple oxide thin film 2 is coated or impregnated with an organic or inorganic electrical insulating material to conduct a sealing treatment. Alternatively, when a metal is used as the substrate, the multiple oxide thin film is treated in an oxidative atmosphere to carry out the sealing treatment so as to form oxide coating film on the substrate metal-exposed part in the pinholes 3.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.05.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3206454

[Date of registration] 06.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim]

[Claim 1] The manufacture technique of the multiple-oxide thin film characterized by performing a sealing to the porous side or pinhole of a multiple-oxide thin film formed by the hydrothermal crystallization method on the substrate.

[Claim 2] Technique given in the claim 1 which carries out a sealing by the insulating material.

[Claim 3] Technique given in the claim 2 whose insulating material is the resin or ceramic of a high dielectric constant.

[Claim 4] Technique given in the claim 1 which performs the sealing which processes the multiple-oxide thin film formed by the hydrothermal crystallization method on the metal substrate under an oxidizing atmosphere, and forms an oxide coat in the metal outcrop within the pinhole of a multiple-oxide thin film.

[Claim 5] The claim 1 whose multiple oxide is a ferroelectric, or technique given in either of 4.

[Claim 6] The claim 1 which performs a sealing on the temperature conditions exceeding Curie temperature of a ferroelectric, or technique given in either of 5.

[Claim 7] Technique given in the claim 4 which performs polarization processing further after performing the sealing which processes a multiple-oxide thin film at the temperature more than Curie temperature under an oxidizing atmosphere, and forms an oxide coat in the metal outcrop within the pinhole of a multiple-oxide thin film.

[Claim 8] The claim 1 which performs a hydrothermal synthesis in two phases of a crystal nucleation and a crystal growth, or technique given in either of 7.

[Claim 9] The claim 1 which gives vibration in the perpendicular orientation at the time of a hydrothermal synthesis, or technique given in 8.

[Claim 10] The multiple-oxide thin film obtained by the manufacture technique of a publication by the claim 1 or either of 9.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed description]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to a multiple-oxide thin film especially the multiple-oxide thin film by the hydrothermal crystallization method, and its manufacture technique.

[0002]

[Prior art] The sol-gel method using the sputtering method, the ion-plating method, the laser abrasion method, CVD, the MOCVD method, the alkoxide, etc. as the manufacture technique of a multiple-oxide thin film etc. is known.

[0003] Among these, the large-sized equipment of a vacuum system is required of the technique from the sputtering method to the MOCVD method. Moreover, in the structure top of equipment, for example, the fraction used as the shadow of a target, \*\*\*\* does not advance or there are problems, like the speed becomes remarkably slow. Furthermore, generally the thin film obtained is several 100nm or less in thickness, and it is not suitable for forming the thin film of mum order. 0.1 when a thickness becomes uneven with some configuration of a substrate with a sol-gel method on the other hand When forming the layer beyond mum grade, the repeat of two coats and baking etc. may be needed and a crack may arise on the formed layer.

[0004] Moreover, in order to obtain the layer of the composition made into the purpose by the technique using a vacuum system, a substrate must be maintained at an elevated temperature in many cases, and because of crystallization of a thin film, the elevated temperature needs to be calcinated also of the \*\*\*\*\* method. Thus, each above-mentioned technique needs to heat a substrate in temperature of 500 degrees C or more in general at an elevated temperature and a concrete target. For this reason, the large-scale cooling system for forming a thin film directly on a weak material was required for a heating at high temperature like plastics, and enforcement was substantially difficult. Therefore, when composite-ization with an organic material was attained, the multiple-oxide thin film manufactured separately needed to be made to rival using adhesives etc., and complication of a manufacturing process was caused.

[0005] The hydrothermal crystallization method is also known as the manufacture technique of a multiple-oxide thin film (for example, refer to publication-number 342489 [ four to ] official report). This is the technique of compounding on a substrate the multiple-oxide thin film which contains two or more aforementioned metals as a configuration element by holding a substrate under a pressurization condition in the aquosity solution which melted two or more metal salts, and heating at about 100-160 degrees C. Since the thing for which-izing can be carried out [ \*\*\*\* ], and covering-power nature are good, without that polarization processing is fundamentally unnecessary, various materials, especially a material weak to an elevated temperature using adhesives when using it as a piezoelectric device etc. according to the hydrothermal crystallization method, since the ferroelectric layer to which the polarization shaft was equal is obtained, it has the feature that it can \*\*\*\* also on the substrate of a complicated configuration. However, the layer obtained by the hydrothermal crystallization method has the problem the property is insufficient or are hard to be stabilized, when using as functionality layers, such as a piezoelectric device.

[0006]

[Object of the Invention] Therefore, the technical problem of this invention is to offer the method of manufacturing the multiple-oxide thin film by which the property was more stabilized on the basis of the hydrothermal crystallization method, and the multiple-oxide thin film by which the property by the technique was stabilized.

[0007]

[The means for solving a technical problem] About the cause by which the property of the multiple-oxide thin film by the hydrothermal crystallization method is not stabilized, it does not understand well. Since the density of the layer obtained by the hydrothermal crystallization method compared with the layer with which this invention persons are obtained by the sintering process was low (the density of PZT layer according to a hydrothermal crystallization method to, for example, 7.9g /of the densities of PZT layer by the sintering process being [ cm ] 3 is 3, Jpn.J.Appl.Phys.32 volume, and 4095-4098 pages 4.8g/cm), the instability of a property thought that it originated in membranous porous structure, and was examined in detail. Although the multiple-oxide thin film obtained by the hydrothermal crystallization method has porous structure according to the scanning-electron-microscope photograph, this is because it has the structure which the coarse crystal grain 2 deposited on the front face of a substrate 1, as shown in a typical cross section at drawing 1 . Moreover, if a \*\*\*\* examination is performed in NaCl aqueous solution, a leakage current will be measured, and in the front face of a substrate 1, it can check that the metal outcrop 3 (pinhole) which is not covered with crystal grain 2 remains.

[0008] The cause which this invention persons' property of the multiple-oxide thin film by the hydrothermal crystallization

method is not stable thought whether was membranous insulation low to the whole, and would be stabilized by such presence of porous structure and a pinhole. Although raising an insulating property by enlarging membranous thickness as this cure is also considered, from the purpose of obtaining the thin layer with a sufficient property, it is not desirable. Then, it tried to carry out the sealing of a porous material fraction and the pinhole by the insulating material. Consequently, on (book specifications, these both processing is collectively called "sealing" by performing processing which embeds an insulating material at a porous material fraction and a pinhole, or performing processing which oxidizes the denudation metal of a pinhole fraction and forms an insulating coat. It finds out that the property of) and a multiple-oxide thin film improves, and may be stabilized, and came to complete this invention.

[0009] That is, this invention offers the following thin-film-fabrication technique and the multiple-oxide thin film manufactured by this.

- (1) The manufacture technique of the multiple-oxide thin film characterized by performing a sealing to the porous side or pinhole of a multiple-oxide thin film formed by the hydrothermal crystallization method on the substrate.
- (2) Technique given in the above 1 which carries out a sealing by the insulating material.
- (3) Technique given in the above 2 whose insulating material is the resin or ceramic of a high dielectric constant (4) Technique given in the above 1 which performs the sealing which processes the multiple-oxide thin film formed by the hydrothermal crystallization method on the metal substrate under an oxidizing atmosphere, and forms an oxide coat in the metal outcrop within the pinhole of a multiple-oxide thin film.
- (5) The above 1 whose multiple oxide is a ferroelectric, or technique given in either of 4.
- (6) The above 1 which performs a sealing at the temperature exceeding Curie temperature of a ferroelectric, or technique given in either of 5.
- (7) Technique given in the above 4 which performs polarization processing further after performing the sealing which processes a multiple-oxide thin film at the temperature more than Curie temperature under an oxidizing atmosphere, and forms an oxide coat in the metal outcrop within the pinhole of a multiple-oxide thin film.
- (8) The above 1 which performs a hydrothermal synthesis in two phases of a crystal nucleation and a crystal growth, or technique given in either of 7.
- (9) Technique the above 1 which gives vibration in the perpendicular orientation at the time of a hydrothermal synthesis, or given in 8.
- (10) The multiple-oxide thin film obtained by the manufacture technique the above 1 or given in either of 9.

[0010]

[Gestalt of implementation of invention] After the thin-film-fabrication technique of this invention forms a compound metallic-oxide thin film by the hydrothermal synthesis on a substrate, it is characterized by carrying out the sealing of the porous material fraction and pinhole of a thin film with an insulator.

(I) A compound metallic-oxide thin film compound metallic-oxide thin film will not be limited especially if a hydrothermal synthesis may be carried out. The multiple oxide of the perovskite (ABO<sub>3</sub>) structure which contains three elements, Pb, Zr, and Ti, known as PZT as an example of such a multiple oxide is mentioned. The multiple oxide which replaces A site (PZT Pb) by one sort or two sorts or more of elements chosen from Ba, calcium, Sr, La, or Bi, and comes to replace B site (PZT Zr or Ti) by one sort or two sorts or more of elements chosen from Zn, nickel, Mg, Co, W, Nb, Sb, Ta, or Fe is also used suitably. Composite-like [ a substitute ]. As an example of such a multiple oxide, Pb(Mg<sub>1/3</sub> Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>, Pb(nickel<sub>1/3</sub> Ta<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub> and Pb(nickel<sub>1/3</sub> Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>, Pb(Zn<sub>1/3</sub> Ta<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>, Pb(Zn<sub>1/3</sub> Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>, Pb(nickel<sub>1/3</sub> Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>, and Pb(Fe<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>) O<sub>3</sub> A grade or the multiple oxide of these one or more sorts and PZTs is mentioned. Although the thickness of a thin film is based also on the purpose of use, it is usually 50nm - about 50 micrometers.

[0011] A substrate just bears the heating pressurization conditions at the time of a hydrothermal synthesis. Specifically, heat-resistant organic materials, such as ceramicss, such as metals, such as stainless steel, iron, aluminum, titanium, and lead, or an alloy, an alumina, and a titania, and a fluororesin, and a polyimide, are mentioned. The complex of these materials is sufficient. In order to raise the junction nature of a multiple-oxide thin film and a substrate, it is desirable to make at least one kind of metallic element component exist in a substrate front face by a precipitation or application among the configuration elements of the multiple oxide which is going to carry out a hydrothermal synthesis.

[0012] (II) A hydrothermal-synthesis hydrothermal synthesis is performed according to known technique. Typical operating procedure is as follows.

(1) Carry out lysis or the fritting solution of various kinds of metal salts which serve as a raw material first to water in the manufacture hydrothermal crystallization method of the raw material aqueous solution. The metal salt to use is the combination of the metal cation which is the configuration element of the multiple oxide which it is going to compound, and a suitable anion. Generally, organic acid chloride, such as inorganic-acid salts, such as a nitrate, a sulfate, a chloride, a hypochlorite, a chlorite, and a chlorate, acetate, and an oxalate, is used. As for mineral salt concentration, about [ 0.05-5.0 mol/l. ] is desirable about each compound. If concentration is too low, the luminous efficacy of layer formation will fall. If concentration is too high, mineral salt concentration will be saturated, a raw material cannot adjust uniformly, but membranous yield falls or the thing of uniform membraneous quality and thickness is hard to be obtained. pH is an important factor and is decided by the multiple oxide which it is going to compound. Usually, it adjusts to an alkaline field using a sodium hydroxide, an ammonium hydroxide, a potassium hydroxide, etc.

[0013] (2) Charge an autoclave with the above-mentioned raw material aqueous solution and an above-mentioned substrate, heat

then under pressurization, and a hydrothermal-synthesis hydrothermal synthesis performs them. By pressurizing and heating, under an ordinary temperature ordinary pressure, the matter which seldom melts into water melts, a reaction rate increases, and crystal growth is promoted. Although heating temperature is based also on the modality of metal salt used as a raw material, it is usually 110-180 degrees C. By making a crystal separate by such temperature requirement, the thin film to which the polarization shaft was equal can be obtained. Pressurization is also simultaneously performed by heating in an airtight container (autoclave). Generally, although autoclave internal pressure is decided with temperature, you may pressurize it positively. The pressure of about 1.4-10.3 normal atmosphere is desirable.

[0014] It may divide into two phases of a crystal nucleation and a crystal growth, and a hydrothermal synthesis may be performed (publication number 342489 [four to ]). Moreover, you may perform a hydrothermal synthesis, vibrating an autoclave in the perpendicular orientation (the gravity orientation). By adding vibration, it is a large area and the multiple-oxide thin film with uniform thickness can be manufactured stably (Japanese-Patent-Application-No. 8-77044 number). 1Hz or more of the frequencies of vibration is preferably set to 3Hz - 30Hz. In less than 1Hz, the effect is not fully demonstrated. The homogeneity of a thin film falls on the contrary -- if oscillation frequency becomes high, when an effect will be saturated, the gas in an autoclave serves as the foam and adheres on a substrate. What is necessary is to establish a movable stage or a \*\*\*\* means up and down into an oil bath or an electric furnace, to \*\*\*\* an autoclave to this and just to add vertical movement to it by the electric motor or the pneumatic motor, in order to perform heating, pressurization, and vibration simultaneously.

[0015] (III) In the sealing this invention by the insulator, the sealing of the front face of the substrate-compound metallic-oxide layered product by which the hydrothermal synthesis was carried out is carried out. A sealing is (a). How to carry out processing which buries the porous material fraction and pinhole of a multiple-oxide thin film with an insulator using insulating materials, such as a resin and a ceramic Or when using a metal for (b) substrate, after forming a compound metallic-oxide thin film, A substrate-multiple-oxide layered product can be put on the bottom of the high-temperature-oxidation nature ambient atmosphere, and either of the technique which covering by the thin film is not carried out, or forms an insulating oxide coat in the pinhole fraction with inadequate covering can perform.

[0016] (a) Carry out the sealing of the void fraction between the crystal grain in a multiple-oxide thin film (a porous fraction and pinhole fraction) with an insulator 4 in the processing this gentleman method by the insulator (refer to drawing 2 ). This processing is not limited especially that what is necessary is to be able to apply or impregnate an insulator or its precursor as a good liquefied object of the wettability with a hydrothermal synthetic membrane, and just to be able to form a stable solid insulator at a room temperature after xeransis, a reaction, or baking. Any of an organic system and an inorganic system are sufficient as the insulating material used for processing, or its precursor.

[0017] As an organic system material, a vinyl chloride, polyethylene, polypropylene, a polycarbonate, a polyamide, a polyimide, an epoxy resin, phenol resin, a urea-resin, acrylic resin, a polyacetal, a poly-ape phon, a liquid crystal polymer, PEEK (polyether ether ketone), etc. are mentioned, for example. Moreover, as an inorganic system material, ceramic precursors, such as the ceramic-coating material and metal alkoxide which used materials, such as an alumina, a zirconia, a silica, and a titania, as the base, and polysilazane, etc. are mentioned.

[0018] It melts in remaining as it is or the solvent chosen according to the modality of resin, and by spin coating, spray coating, the dipping, etc., in the case of an organic system material (resin), the front face of a substrate-multiple-oxide layered product is covered with a solution, and it carries out xeransis or reaction solidification. The amount of the resin used used for processing is 2 1m of substrates, although based also on the modality. What is necessary is just to use about [ 0.09-21g ] more preferably 0.004-110g of hits. If there is too little amount of the resin used, the effect of sealing will not fully appear. When there is too much amount of the resin used, the result which prepares a still thick resin layer on a hydrothermal synthetic membrane is brought, and there is a possibility of doing bad influences, such as a flexible fall of a substrate-hydrothermal synthetic membrane and a fall of the electrostatic capacity of a hydrothermal synthetic membrane. Usually, the neglect air dried of after processing is carried out as it is, or a request performs it by heating to the temperature below the curie temperature of a ferroelectric layer (PZT layer 300-350 degrees C).

[0019] After an inorganic system material applies and blows the precursor of a ceramic-coating material or a ceramic upon the front face of a hydrothermal synthetic membrane by the general technique and carries out an impregnation etc., it is usually heated at the temperature below the curie temperature of an about 70-350-degree C ferroelectric layer, and makes an insulating metallic oxide etc. decompose and separate. If heating temperature is too low, decomposition will not progress. In the case of a ferroelectric, when Curie temperature exceeds [ heat-treatment temperature ], polarization processing is needed anew after processing. The amount of covering should just be a grade which is sufficient for stopping the hole section of the multiple-oxide layer by the hydrothermal synthesis. Usually, substrate 1m2 It hits. It is enough if an about [ 0.2-41g ] sealing agent (at the time of solidification) is used.

[0020] (b) An oxidation-treatment this gentleman method is the technique of applying, when a multiple-oxide layer is formed in a substrate using a metal, and make an oxide film 5 form in the metal outcrop (pinhole) 3 of substrate 1 front face by what the substrate in which the multiple-oxide layer was formed is set for under an oxidizing atmosphere ( drawing 3 ). The thing for which the substrate in which the hydrothermal synthetic membrane was formed is held to an elevated temperature among oxygen inclusion gas, or the oxidizing quality aqueous solution performs oxidation treatment. As for oxygen inclusion gas, oxygen, air, etc. are used. Although especially processing temperature is not limited, when the compound oxide film by the hydrothermal synthesis is a ferroelectric, it is processed at the temperature which does not usually exceed the Curie temperature. However, in the case of a ferroelectric, you may process processing temperature at the elevated temperature which exceeds Curie temperature

positively. By carrying out high-temperature-oxidation processing, there is an advantage which a strong oxide film can form for a short time. In this case, the ferroelectric thin film which has a highly efficient polarization property can be obtained by performing polarization processing anew. In addition, polarization processing is at the temperature of about 15-200 degrees C. It can carry out by maintaining a substrate about 20 to 200 minutes under the 1.5-7kV [mm] direct-current electric field.

[0021] Oxidation-treatment time is performed over about 1 - 8 hours, when processing at the about temperature exceeding Curie temperature, for example, 200 degrees C, although based on processing temperature. Moreover, when processing at the temperature exceeding Curie temperature, for example, 500 degrees C, it carries out over about 1 - 60 minutes. Into aqueous solutions, such as a sulfuric acid, a nitric acid, a hydrochloric acid, and an acetic acid, processing in the oxidizing quality aqueous solution is immersed, and performs a substrate. Usually, a voltage required to advance oxidation treatment is impressed using a reference electrode like Ag/AgCl. In addition, it describes above in this invention. The above-mentioned (a) after performing metal oxidation treatment of the pinhole fraction of (b) The sealing by the resin etc. can also be performed further.

[0022]

[Example] Hereafter, although an example is given and explained, this invention is not limited to the following example.

The Teflon lining autoclave container with example 1 diameter of 7cm was charged with 30ml of the mixed aqueous solutions containing Ti substrate with a thickness [ which used and washed the acetone ] of 50 micrometers (10mmx30mm) and Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (10.00 millimole), ZrOCl<sub>2</sub>, and (4.8 millimole) KOH (136.8 millimole). The aforementioned autoclave was immersed into the silicone oil, and hydrothermal-synthesis processing was performed over 48 hours at 150 degrees C, making synthetic liquid agitate.

[0023] The substrate was taken out, and it cleaned ultrasonically with distilled water, and was made to fully dry after a hydrothermal synthesis. When the front face and the cross section were observed under the microscope, it has checked that porous PZT layer with a thickness of about 10 micrometers was formed. Then, the liquid which diluted the Nylon (the die amide X1874, product made from die cell \*\*\*\*\*) 5 times, and was melted at 50 degrees C was uniformly applied to the whole surface or the sealing side of a substrate which has the aforementioned hydrothermal synthetic membrane by the spin coating method, and the xeransis for 80 degrees C and 30 minutes was performed in the atmospheric air. When the cross section was observed, it has checked that it was changeless to the PZT thickness itself, the resin trespassed upon the interior of a void, and sealing had advanced.

[0024] Thus, after having used ion spatter equipment for the formed whole surface or the sealing side and forming Pt electrode in it in RF spatter, ceramic scissors cut the edge and Ti substrate and Pt inter-electrode insulation resistance were measured. By ten measurement, it is 9.2 M omega and an average of insulation resistance is the standard deviation. It was 0.85 Mohm.

[0025] After carrying out the hydrothermal synthesis of the PZT layer on Ti substrate completely like example 2 example 1, this was held at 250 degrees C in the atmospheric air for 5 hours, and the oxide film was formed on the pinhole. Thus, on the formed substrate-compound oxide-film layered product, ion spatter equipment was used, Pt electrode was formed in RF spatter, and Ti substrate and Pt inter-electrode insulation resistance were measured. It is an average of insulation resistance by ten measurement. It was 6.1 M omega and the standard deviation was 0.51 M omega.

[0026] After carrying out the hydrothermal synthesis of the PZT layer on Ti substrate completely like example 3 example 1, this was held at 500 degrees C for 10 minutes all over atmospheric-air kiln, and the oxide film was formed and blocked on the pinhole. Thus, on the formed substrate-compound oxide-film layered product, ion spatter equipment was used, Pt electrode was formed in RF spatter, in the 120-degree C silicone oil, the 3kV [mm] direct-current electric field were added to inter-electrode this ], it held for 2 hours, and polarization was performed. Subsequently, Ti substrate and Pt inter-electrode insulation resistance were measured like the example 2. The average of insulation resistance was 6.2 M omega in ten measurement, and the standard deviation was 0.49 M omega.

[0027] The hydrothermal synthesis of the PZT layer was carried out on Ti substrate completely like example 4 example 1. this -- 30 degrees C -- H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> of 0.5 M it dips in a solution and Ag/AgCl is used as a reference electrode -- it held in 1.5V for 1 hour, and the oxide film was formed and blocked on the pinhole Subsequently, Ti substrate and Pt inter-electrode insulation resistance were measured like the example 2. The average of insulation resistance was 5.8 M omega in ten measurement, and the standard deviation was 0.53 M omega.

[0028] Except not carrying out example of comparison 1 sealing, with the same procedure as an example 1, Pt electrode was formed on the hydrothermal synthetic membrane, and Ti substrate and Pt inter-electrode insulation resistance were measured. The average of insulation resistance was 4.4 M omega in ten measurement, and the standard deviation was 1.24 M omega. By the multiple-oxide layer which carried out the sealing by this invention, the result of the examples 1-4 and the example 1 of a comparison shows that the stability of resistance is improved greatly, while insulation resistance is improved.

[0029] The Teflon lining autoclave container with example 5 diameter of 7cm was charged with 360ml of the mixed aqueous solutions containing Ti substrate with a thickness [ which used and washed the acetone ] of 50 micrometers (50mmx50mm) and Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (120 millimole), ZrOCl<sub>2</sub>, and (58.3 millimole) KOH (1642 millimole). On the other hand, the silicone oil is put in in the stainless steel tub equipped with the movable stage for autoclave installation, a movable stage is equipped after sealing the aforementioned autoclave, and the crystalline nucleus was made to generate over 48 hours at 150 degrees C, vibrating gravity and a parallel direction above 3Hz.

[0030] When the substrate was taken out and distilled water and the acetone performed ultrasonic cleaning, the homogeneous layer was formed by the crystalline substance of titanate-acid lead zirconate or lead zirconate on the substrate. 120 degrees C of hydrothermal-synthesis processings were performed for 48 hours, charging with this in an autoclave again and vibrating it above

3H<sub>2</sub> in the gravity orientation with 360ml of the mixed aqueous solutions containing Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (119 millimole), ZrOCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>, and (53.9 millimole) KOH (787.2 millimole). After the hydrothermal synthesis, when the substrate was taken out and cleaned ultrasonically and it measured by cross-section observation with the metaloscope after xeransis, it was observed that the titanate-acid lead zirconate (PZT) crystal has separated uniformly at the table and rear face of a titanium substrate. Then, the liquid which diluted polysilazane (PHPS-2, TONEN CORP. make) with the xylene about 5 times was uniformly applied by the spin coating method, and xeransis of about 80 degrees C and 1 hour was performed in the atmospheric air. In order to perform pinhole evaluation of this substrate, NaCl aqueous solution was used and the \*\*\*\* examination was performed. the leakage current when coming out of direct-current-voltage 10V, and applying for 30 seconds in Ti substrate-Pt inter-electrode, was measured with the ammeter ten measurement -- a leakage current -- an average of 0.002 -- mA/cm<sup>2</sup> it is -- the standard deviation -- 0.0015mA/cm<sup>2</sup> it was .

[0031] Except not carrying out example of comparison 2 sealing, with the same procedure as an example 5, the hydrothermal synthetic membrane was formed and pinhole evaluation was performed. ten measurement -- a leakage current -- average 8.5mA/cm<sup>2</sup> it is -- the standard deviation -- 2.1 mA/cm<sup>2</sup> it was . By the multiple-oxide layer which carried out the sealing by this invention, the result of the example 5 and the example 2 of a comparison shows that the stability is also remarkable, while insulation is improved.

[0032]

[Effect of the invention] The substrate of various modalities and a configuration can be used for this invention, and it offers the multiple-oxide thin film by the improving method and its technique of the multiple-oxide thin film fabrication by the hydrothermal crystallization method from which a desired thickness is obtained. The instability of the property which was the practical big trouble of a hydrothermal synthetic membrane was canceled by the technique of this invention which embeds an insulating material at a membranous porous material fraction and a membranous pinhole using a resin or a ceramic precursor solution, or carries out the high temperature oxidation of the denudation metal of a pinhole fraction, and forms an insulating oxide coat. According to the technique of this invention, without operation being easy and applying a cost, the application as an actuator which the insulation on the front face of a layer has been improved notably, for example, reduced power consumption when a hydrothermal synthetic membrane was a ferroelectric is possible, or in using for sensors, such as an acceleration sensor, detection sensitivity improves. For this reason, the multiple-oxide thin film of this invention can be used for various composite material, such as piezoelectric devices, such as for example, a piezo-electric monochrome morph and a piezo-electric bimorph, a laminating type electrostrictive actuator, and a laminating type capacitor.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[An easy explanation of a drawing]

[ Drawing 1 ] The typical cross section of the substrate-hydrothermal synthetic membrane by the conventional method.

[ Drawing 2 ] The typical cross section of the substrate-hydrothermal synthetic membrane which carried out the sealing with the insulator by this invention.

[ Drawing 3 ] The typical cross section of a substrate-hydrothermal synthetic membrane which oxidized the metal of a pinhole fraction by this invention.

[An explanation of a sign]

- 1 Substrate
- 2 Crystal Grain
- 3 Pinhole
- 4 Insulator
- 5 Oxide Film

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-120499

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 3 0 B 33/00

C 3 0 B 33/00

C 0 1 B 13/14

C 0 1 B 13/14

Z

C 0 4 B 41/89

C 0 4 B 41/89

A

C 3 0 B 29/22

C 3 0 B 29/22

Z

H 0 1 B 3/00

H 0 1 B 3/00

F

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平8-277825

(22) 出願日

平成8年(1996)10月21日

(71) 出願人 000219602

東海ゴム工業株式会社

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

(72) 発明者 神戸 由美

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

東海ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 伊佐治 雅久

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

東海ゴム工業株式会社内

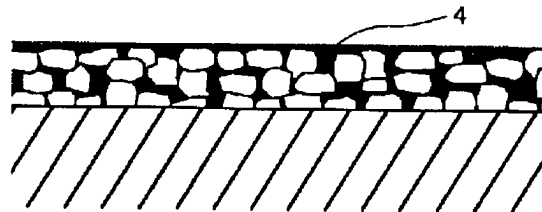
(74) 代理人 弁理士 大家 邦久 (外1名)

(54) 【発明の名称】 複合酸化物薄膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【解決課題】 水熱合成法により特性の安定した複合酸化物薄膜を製造する方法、及びその方法による特性の安定した複合酸化物薄膜の提供。

【解決手段】 基板上に水熱合成法により形成した複合酸化物薄膜の多孔質部分及びピンホールに絶縁材料を埋め込む処理を施すか、またはピンホール部分の金属を酸化して絶縁性とする処理を施すことを特徴とする複合酸化物薄膜の製造方法、及びその方法により得られる複合酸化物薄膜。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に水熱合成法により形成した複合酸化物薄膜の多孔性面またはピンホールに封孔処理を施すことを特徴とする複合酸化物薄膜の製造方法。

【請求項2】 絶縁材料により封孔処理する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 絶縁材料が高誘電率の樹脂またはセラミックである請求項2に記載の方法。

【請求項4】 金属基板上に水熱合成法により形成した複合酸化物薄膜を酸化性雰囲気下で処理して複合酸化物薄膜のピンホール内の金属露出部に酸化物被膜を形成する封孔処理を施す請求項1に記載の方法。

【請求項5】 複合酸化物が強誘電体である請求項1乃至4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 強誘電体のキュリー温度を超えない温度条件下で封孔処理を施す請求項1乃至5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 複合酸化物薄膜を酸化性雰囲気下にてキュリー温度以上の温度で処理して複合酸化物薄膜のピンホール内の金属露出部に酸化物被膜を形成する封孔処理を施した後、さらに分極処理を施す請求項4に記載の方法。

【請求項8】 水熱合成を結晶核生成と結晶成長の2段階で行なう請求項1乃至7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】 水熱合成時に鉛直方向に振動を与える請求項1乃至8に記載の方法。

【請求項10】 請求項1乃至9のいずれかに記載の製造方法により得られる複合酸化物薄膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は複合酸化物薄膜、特に水熱合成法による複合酸化物薄膜とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】複合酸化物薄膜の製造方法としては、スパッタリング法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、CVD法、MOCVD法、アルコキシド等を用いたゾルーゲル法等が知られている。

【0003】これらのうち、スパッタリング法からMOCVD法までの方法では、真空系の大型装置が必要である。また、装置の構造上、例えばターゲットの影となる部分では成膜が進行しないか、その速度が著しく遅くなるなどの問題がある。さらに、得られる薄膜は一般に数百nm以下の厚さであり、 $\mu\text{m}$ オーダーの薄膜を形成するのには適さない。一方、ゾルーゲル法では、基板の形状によっては膜厚が不均一になる上、 $0.1\mu\text{m}$ 程度以上の膜を形成する場合には、重ね塗り、焼成の繰り返しなどが必要となり、形成された膜にひび割れが生じる可能性がある。

【0004】また、真空系を用いる方法では、目的とす

る組成の膜を得るためには基板を高温に保たなければならないことが多く、ゾルーゲル法でも、薄膜の結晶化のためには高温での焼成が必要である。このように上記の方法は、いずれも高温、具体的には概ね $500^{\circ}\text{C}$ 以上の温度に基板を加熱する必要がある。このため、プラスチックのような高温加熱に弱い材料の上に直接に薄膜を形成するには大がかりな冷却装置が必要であり、実質的には実施が困難であった。したがって、有機材料との複合化を図る場合には、別途製造した複合酸化物薄膜を接着剤等を用いて張り合わせる必要があり、製造工程の複雑化を招いていた。

【0005】複合酸化物薄膜の製造方法として水熱合成法も知られている（例えば、特開平4-342489号公報参照）。これは、加圧条件下、複数の金属塩を溶解した水性溶液中に基板を保持し、 $100\sim 160^{\circ}\text{C}$ 程度に加熱することにより基板上に前記複数の金属を構成元素として含む複合酸化物薄膜を合成する方法である。水熱合成法によれば、分極軸の揃った強誘電体膜が得られるため圧電素子等として使用する場合に基本的に分極処理が不要であること、様々な材料、特に高温に弱い材料とも接着剤を用いることなく複合化できること、また、つきまわり性が良好なため、複雑な形状の基板上にも成膜できるという特長を有する。しかし、水熱合成法により得られる膜は、圧電素子等の機能性膜として用いる場合にその特性が不十分であったり安定しにくいという問題がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、水熱合成法を基本として、より特性の安定した複合酸化物薄膜を製造する方法、及びその方法による特性の安定した複合酸化物薄膜を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】水熱合成法による複合酸化物薄膜の特性が安定しない原因については、よく分かっていない。本発明者らは、焼結法により得られる膜に比べ水熱合成法により得られる膜の密度が低い（例えば、焼結法によるPZT膜の密度は $7.9\text{g}/\text{cm}^3$ であるのに対して、水熱合成法によるPZT膜の密度は $4.8\text{g}/\text{cm}^3$ 、Jpn.J. Appl. Phys. 32巻、4095～4098頁）ことから、特性の不安定性は膜の多孔質構造に起因するものと考え、詳細に検討した。走査型電子顕微鏡写真によれば水熱合成法によって得られる複合酸化物薄膜は多孔質構造となっているが、これは、図1に模式的断面図に示すように、基板1の表面に粗い結晶粒2が堆積した構造となっているためである。また、NaCl水溶液中にて通電試験を行なうとリーク電流が測定され、基板1の表面には結晶粒2で被覆されていない金属露出部3（ピンホール）が残存していることが確認できる。

【0008】本発明者らは、水熱合成法による複合酸化物薄膜の特性が安定しない原因は、このような多孔質構

造及びピンホールが存在により、膜の絶縁性が全体に低く、また安定しないのではないかと考えた。この対策としては、膜の厚みを大きくすることで絶縁特性を高めることも考えられるが、特性の良い薄い膜を得るという目的からは好ましくない。そこで多孔質部分及びピンホールを絶縁材料で封孔処理することを試みた。その結果、多孔質部分及びピンホールに絶縁材料を埋め込む処理を施すか、またはピンホール部分の露出金属を酸化して絶縁性被膜を形成する処理を施すことにより（本明細書では、この両者の処理を一括して「封孔処理」という。）、複合酸化物薄膜の特性が改善、安定化され得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は以下の薄膜製造方法及びこれにより製造される複合酸化物薄膜を提供する。

(1) 基板上に水熱合成法により形成した複合酸化物薄膜の多孔性面またはピンホールに封孔処理を施すことを特徴とする複合酸化物薄膜の製造方法。

(2) 絶縁材料により封孔処理する前記1に記載の方法。

(3) 絶縁材料が高誘電率の樹脂またはセラミックである前記2に記載の方法

(4) 金属基板上に水熱合成法により形成した複合酸化物薄膜を酸性性雰囲気下で処理して複合酸化物薄膜のピンホール内の金属露出部に酸化物被膜を形成する封孔処理を施す前記1に記載の方法。

(5) 複合酸化物が強誘電体である前記1乃至4のいずれかに記載の方法。

(6) 封孔処理を強誘電体のキュリー温度を超えない温度で行なう前記1乃至5のいずれかに記載の方法。

(7) 複合酸化物薄膜を酸性性雰囲気下にてキュリー温度以上の温度で処理して複合酸化物薄膜のピンホール内の金属露出部に酸化物被膜を形成する封孔処理を施した後、さらに分極処理を施す前記4に記載の方法。

(8) 水熱合成を結晶核生成と結晶成長の2段階で行なう前記1乃至7のいずれかに記載の方法。

(9) 水熱合成時に鉛直方向に振動を与える前記1乃至8に記載の方法。

(10) 前記1乃至9のいずれかに記載の製造方法により得られる複合酸化物薄膜。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の薄膜製造方法は、基板上に水熱合成により複合金属酸化物薄膜を形成した後、薄膜の多孔質部分及びピンホールを絶縁物で封孔処理することを特徴とする。

(I) 複合金属酸化物薄膜

複合金属酸化物薄膜は、水熱合成され得るものであれば特に限定されない。このような複合酸化物の例としては、PZTとして知られるPb、Zr及びTiの3つの元素を含むペロブスカイト( $ABO_3$ )構造の複合酸化物が挙げられる。Aサイト(PZTではPb)をBa、

Ca、Sr、LaまたはBi等から選択される1種または2種以上の元素で置換し、Bサイト(PZTではZrまたはTi)をZn、Ni、Mg、Co、W、Nb、Sb、TaまたはFe等から選択される1種または2種以上の元素で置換してなる複合酸化物も好適に用いられる。置換は複合的なものでもよい。このような複合酸化物の例としては、 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $Pb(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 、 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $Pb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 、 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $Pb(Fe_{1/2}W_{1/2})O_3$ 等、あるいはこれらの1種以上とPZTとの複合酸化物等が挙げられる。薄膜の厚さは使用目的にもよるが、通常、50nm～50μm程度である。

【0011】基板は水熱合成時の加熱加圧条件に耐え得るものであればよい。具体的には、ステンレス、鉄、アルミニウム、チタン、鉛等の金属または合金、アルミナ、チタニア等のセラミックス、及びフッ素樹脂、ポリイミド等の耐熱性有機材料が挙げられる。これらの材料の複合体でもよい。複合酸化物薄膜と基板との接合性を高めるために、水熱合成しようとする複合酸化物の構成元素のうち少なくとも1種類の金属元素成分を、析出あるいは塗布などにより基板表面に存在させることが好ましい。

【0012】(II) 水熱合成

水熱合成は、既知の方法にしたがって行なわれる。典型的な操作手順は以下の通りである。

(1) 原料水溶液の調製

水熱合成法では、はじめに、原料となる各種の金属塩を水に溶解または半溶解する。用いる金属塩は、合成しようとする複合酸化物の構成元素である金属陽イオンと適当な陰イオンとの組合せである。一般的には、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、次亜塩素酸塩、亜塩素酸塩、塩素酸塩等の無機酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩等の有機酸塩が用いられる。無機塩濃度は、各化合物について0.05～5.0mol/l程度が好ましい。濃度が低すぎると膜形成の効率が低下する。濃度が高すぎると無機塩濃度が飽和し、原料が均一に調整できず、膜の収量が低下したり、均一な膜質・膜厚のものが得られにくい。pHは重要な因子であり、合成しようとする複合酸化物により決まる。通常は、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウム等を用いてアルカリ性領域に調整する。

【0013】(2) 水熱合成

水熱合成は上記の原料水溶液と基板をオートクレーブに装入し加圧下に加熱して行なう。加圧・加熱することにより常温常圧下では水に溶けにくい物質が溶解し、反応速度が増大して、結晶の成長が促進される。加熱温度は、原料となる金属塩の種類にもよるが、通常は110～180℃である。このような温度範囲で結晶を析出させることにより、分極軸の揃った薄膜を得ることができ

る。密閉容器（オートクレーブ）中で加熱することにより加圧も同時に行なわれる。オートクレーブ内圧は一般には温度によって決まるが、積極的に加圧してもよい。

1.4~10.3気圧程度の圧力が好ましい。

【0014】結晶核生成と結晶成長の2段階に分けて水熱合成を行なってもよい（特開平4-342489号）。また、オートクレーブを鉛直方向（重力方向）に振動させつつ水熱合成を行なってもよい。振動を加えることにより、大面積で、かつ厚みの均一な複合酸化物薄膜を安定的に製造することができる（特願平8-77044号）。振動の周波数は1Hz以上、好ましくは3Hz~30Hzとする。1Hz未満ではその効果が十分に発揮されない。振動周波数が高くなると効果が飽和する上、オートクレーブ内の気体が気泡となって基板上に付着するなど、かえって薄膜の均一性が低下する。加熱、加圧及び振動を同時に行なうためには、例えば、オイルバスや電気炉中に上下に可動のステージまたは握持手段を設け、これにオートクレーブを担持して電気モータやエアモータにより上下動を加えればよい。

【0015】(III)絶縁物による封孔処理

本発明においては、水熱合成された基板-複合金属酸化物積層体の表面を封孔処理する。封孔処理は、(a)樹脂、セラミック等の絶縁材料を用いて複合酸化物薄膜の多孔質部分及びピンホールを絶縁物で埋める処理をする方法、あるいは(b)基板に金属を使用する場合に、複合金属酸化物薄膜を形成した後、基板-複合酸化物積層体を高温酸化性雰囲気下に置き、薄膜による被覆がされていないか、あるいは被覆が不十分なピンホール部分に絶縁性酸化物被膜を形成する方法のいずれかにより行なうことができる。

【0016】(a)絶縁物による処理

この方法では、複合酸化物薄膜中の結晶粒間の空隙部分（多孔性部分及びピンホール部分）を絶縁物4で封孔処理する（図2参照）。この処理は、絶縁物またはその前駆物質を水熱合成膜とのぬれ性の良い液状物として塗布あるいは含浸でき、かつ乾燥、反応または焼成後、室温で安定な固形の絶縁体を形成できればよく、特に限定されない。処理に使用する絶縁材料またはその前駆材料は、有機系及び無機系のいずれでもよい。

【0017】有機系材料としては、例えば、塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、アクリル樹脂、ポリアセタール、ポリサルフォン、液晶ポリマー、PEEK（ポリエーテルエーテルケトン）等が挙げられる。また、無機系材料としては、アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア等の材料をベースにしたセラミックコーティング材料、金属アルコキシドやポリシラザン等のセラミック前駆体等が挙げられる。

【0018】有機系材料（樹脂）の場合は、そのまま、

あるいは樹脂の種類により選択した溶剤に溶解し、スピンコーティング、スプレーコーティング、ディッピング等により、基板-複合酸化物積層体の表面を溶液で被覆し、乾燥または反応固化させる。処理に使用する樹脂の使用量は、その種類にもよるが、基板1m<sup>2</sup>当たり0.004~110g、より好ましくは0.09~21g程度を用いればよい。樹脂の使用量が少なすぎると封孔の効果が十分に現われない。樹脂の使用量が多すぎると、水熱合成膜の上にさらに厚い樹脂層を設ける結果となり、基板-水熱合成膜の可撓性の低下、水熱合成膜の静電容量の低下等の悪影響を及ぼすおそれがある。処理後は、通常、そのまま放置風乾するか、所望により、強誘電体膜のキュリー温度以下（PZT膜では300~350℃）の温度に加熱することにより行なう。

【0019】無機系材料は、セラミックコーティング材料やセラミックの前駆体を一般的手法により水熱合成膜の表面に塗布、吹き掛け、含浸等をした後、通常は70~350℃程度の強誘電体膜のキュリー温度以下の温度で加熱して絶縁性の金属酸化物等を分解、析出させる。加熱温度が低すぎると分解が進まない。強誘電体の場合には、加熱処理温度がキュリー温度を超えると、処理後に改めて分極処理が必要になる。被覆量は、水熱合成による複合酸化物膜の空隙部を封じるに足る程度であればよい。通常は、基板1m<sup>2</sup>あたり0.2~41g程度の封孔剤（固化時）を用いれば十分である。

【0020】(b)酸化処理

この方法は、基板に金属を使用し複合酸化物膜を形成した場合に適用できる方法であり、複合酸化物膜を形成した基板を酸化性雰囲気下におくことにより、基板1表面の金属露出部（ピンホール）3に酸化膜5を形成させる（図3）。酸化処理は、水熱合成膜を形成した基板を、酸素含有ガス中、高温に保持することにより、または酸化性水溶液により行なう。酸素含有ガスは、例えば、酸素、空気等が用いられる。処理温度は特に限定されないが、水熱合成による複合酸化膜が強誘電体の場合には、通常そのキュリー温度を超えない温度で処理する。しかし、強誘電体の場合においても処理温度を積極的にキュリー温度を超える高温で処理してもよい。高温酸化処理することにより、堅固な酸化膜が短時間で形成できる利点がある。この場合は改めて分極処理を施すことにより高性能な分極特性を有する強誘電体薄膜を得ることができる。なお、分極処理は、15~200℃程度の温度で1.5~7kV/mmの直流電界の下に基板を20~200分程度維持することにより行なうことができる。

【0021】酸化処理時間は、処理温度によるが、キュリー温度を超えない温度、例えば、200℃程度で処理する場合は、1~8時間程度かけて行なう。また、キュリー温度を超える温度、例えば500℃で処理する場合は1~60分程度かけて行なう。酸化性水溶液での処理は、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、酢酸等の水性溶液中に

基板を浸漬して行なう。通常は、 $\text{Ag}/\text{AgCl}$ のような参照電極を用い、酸化処理を進めるのに必要な電圧を印加する。なお、本発明においては、上記(b)のピンホール部分の金属酸化処理を行なった後、上記(a)の樹脂等による封孔処理をさらに行なうこともできる。

#### 【0022】

【実施例】以下、実施例を挙げて説明するが、本発明は下記の例に限定されるものではない。

#### 実施例1

直径7cmのテフロン内張りオートクレーブ容器に、アセトンを用いて洗浄した厚さ $50\mu\text{m}$ ( $10\text{mm}\times 30\text{mm}$ )のTi基板、並びに $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (10.00ミル)、 $\text{ZrOCl}_2$ (4.8ミル)及び $\text{KOH}$ (136.8ミル)を含む混合水溶液30mlを装入した。シリコンオイル中に前記オートクレーブを浸漬し、合成液を攪拌させつつ $150^\circ\text{C}$ で48時間かけて水熱合成処理を行なった。

【0023】水熱合成後、基板を取り出して蒸留水にて超音波洗浄し十分に乾燥させた。顕微鏡にて表面及び断面を観察したところ、厚さ $10\mu\text{m}$ 程度の多孔性のPZT膜が形成されていることが確認できた。その後、ナイロン樹脂(ダイアミドX1874、ダイセルヒュルス製)を5倍に希釈し $50^\circ\text{C}$ で溶解させた液を、前記の水熱合成膜を有する基板の全面あるいは封孔処理面にスピコーティング法によって均一に塗布し、大気中にて $80^\circ\text{C}$ 、30分間の乾燥を行なった。断面を観察したところ、PZT膜厚自体に変化はなく、樹脂が空隙内部に侵入して封孔が進行したことが確認できた。

【0024】このように形成した全面あるいは封孔処理面にイオンスパッタ装置を用いてRFスパッタ法にてPt電極を形成したのち、端部をセラミックはさみで切断し、Ti基板とPt電極間の絶縁抵抗を測定した。10回の測定で絶縁抵抗の平均は $9.2\text{M}\Omega$ であり、その標準偏差は $0.85\text{M}\Omega$ であった。

#### 【0025】実施例2

実施例1と全く同様にしてTi基板上にPZT膜を水熱合成した後、これを大気中にて5時間、 $250^\circ\text{C}$ に保持しピンホール上に酸化膜を形成した。このように形成した基板-複合酸化膜積層体上にイオンスパッタ装置を用いてRFスパッタ法にてPt電極を形成し、Ti基板とPt電極間の絶縁抵抗を測定した。10回の測定で絶縁抵抗の平均は $6.1\text{M}\Omega$ であり、その標準偏差は $0.51\text{M}\Omega$ であった。

#### 【0026】実施例3

実施例1と全く同様にしてTi基板上にPZT膜を水熱合成した後、これを大気炉中にて10分間、 $500^\circ\text{C}$ に保持しピンホール上に酸化膜を形成して封鎖した。このように形成した基板-複合酸化膜積層体上にイオンスパッタ装置を用いてRFスパッタ法にてPt電極を形成し、 $120^\circ\text{C}$ のシリコンオイル中にて、この電極間に

$3\text{kV}/\text{mm}$ の直流電界を加えて2時間保持し、分極を行なった。次いで、実施例2と同様にTi基板とPt電極間の絶縁抵抗を測定した。10回の測定で絶縁抵抗の平均は $6.2\text{M}\Omega$ であり、その標準偏差は $0.49\text{M}\Omega$ であった。

#### 【0027】実施例4

実施例1と全く同様にしてTi基板上にPZT膜を水熱合成した。これを $30^\circ\text{C}$ で $0.5\text{M}$ の $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液に浸し、参照電極として $\text{Ag}/\text{AgCl}$ を用い、 $1.5\text{V}$ にて1時間保持してピンホール上に酸化膜を形成して封鎖した。次いで、実施例2と同様にTi基板とPt電極間の絶縁抵抗を測定した。10回の測定で絶縁抵抗の平均は $5.8\text{M}\Omega$ であり、その標準偏差は $0.53\text{M}\Omega$ であった。

#### 【0028】比較例1

封孔処理をしない以外は実施例1と同様の手順により、水熱合成膜上にPt電極を形成し、Ti基板とPt電極間の絶縁抵抗を測定した。10回の測定で絶縁抵抗の平均は $4.4\text{M}\Omega$ であり、その標準偏差は $1.24\text{M}\Omega$ であった。実施例1～4及び比較例1の結果から、本発明により封孔処理した複合酸化物膜では絶縁抵抗が改善されるとともに抵抗値の安定性が大きく改善されることがわかる。

#### 【0029】実施例5

直径7cmのテフロン内張りオートクレーブ容器に、アセトンを用いて洗浄した厚さ $50\mu\text{m}$ ( $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ )のTi基板、並びに $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (120ミル)、 $\text{ZrOCl}_2$ (58.3ミル)及び $\text{KOH}$ (1642ミル)を含む混合水溶液360mlを装入した。一方、オートクレーブ載置用の可動ステージを備えたステンレス槽内にシリコンオイルを入れておき、前記オートクレーブを密閉後、可動ステージに装着し、重力と平行方向に $3\text{Hz}$ 以上で振動させつつ $150^\circ\text{C}$ で48時間かけて結晶核を生成させた。

【0030】基板を取り出し蒸留水及びアセトンにて超音波洗浄を行なったところ、基板上にチタン酸ジルコン酸鉛またはジルコン酸鉛の結晶質で均質な膜が形成されていた。これを、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (119ミル)、 $\text{ZrOCl}_2$ (51.4ミル)及び $\text{TiCl}_4$ (53.9ミル)及び $\text{KOH}$ (787.2ミル)を含む混合水溶液360mlとともに、再度オートクレーブ中に装入し、重力方向に $3\text{Hz}$ 以上で振動させつつ水熱合成処理を $120^\circ\text{C}$ 、48時間行なった。水熱合成後、基板を取り出し超音波洗浄し乾燥後、金属顕微鏡で断面観察により測定したところ、チタン基板の表及び裏面にチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)結晶が均一に析出しているのが観察された。その後、ポリシラザン(PHPS-2、東燃(株)製)をキシレンにて約5倍に希釈した液をスピコーティング法にて均一に塗布し、大気中にて約 $80^\circ\text{C}$ 、1時間の乾燥を行なった。この基板のピンホール評価を行なうために、 $\text{NaCl}$ 水溶液を用いて通電試験を行なった。T

i 基板-Pt 電極間に直流電圧10Vをで30秒かけたときのリーク電流を電流計にて測定した。10回の測定でリーク電流は平均0.002 mA/cm<sup>2</sup>であり、その標準偏差は0.0015mA/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0031】比較例2

封孔処理をしない以外は実施例5と同様の手順により、水熱合成膜を形成しピンホール評価を行なった。10回の測定でリーク電流は平均 8.5mA/cm<sup>2</sup>であり、その標準偏差は2.1 mA/cm<sup>2</sup>であった。実施例5及び比較例2の結果から、本発明により封孔処理した複合酸化物膜では絶縁性が改善されるとともにその安定性も著しいことがわかる。

#### 【0032】

【発明の効果】本発明は、様々な種類、形状の基板を用いることができ、所望の膜厚が得られる水熱合成法による複合酸化物薄膜製造の改良法及びその方法による複合酸化物薄膜を提供したものである。水熱合成膜の実用上の大きな問題点であった特性の不安定性は、膜の多孔質部分及びピンホールに樹脂やセラミック前駆体溶液を使用して絶縁材料を埋め込むか、またはピンホール部分の露出金属を高温酸化して絶縁性酸化物被膜を形成する、本発明の方法により解消された。本発明の方法によれ

ば、操作が容易でコストをかけずに、膜表面の絶縁性は顕著に改善され、例えば水熱合成膜が強誘電体である場合には、消費電力を低減したアクチュエーターとしての応用が可能であり、あるいは、加速度センサー等のセンサーに用いる場合には検出感度が向上する。このため、本発明の複合酸化物薄膜は、例えば圧電モノモルフや圧電バイモルフ等の圧電素子、積層型圧電アクチュエータ、積層型コンデンサ等、様々な複合材料に利用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

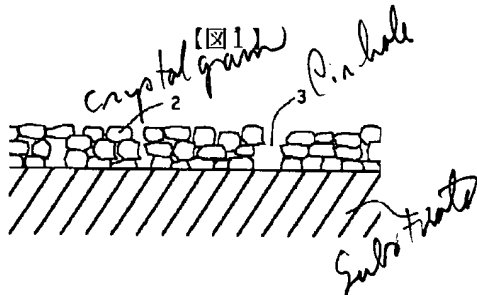
【図1】 従来法による基板-水熱合成膜の模式的断面図。

【図2】 本発明により絶縁物で封孔処理した基板-水熱合成膜の模式的断面図。

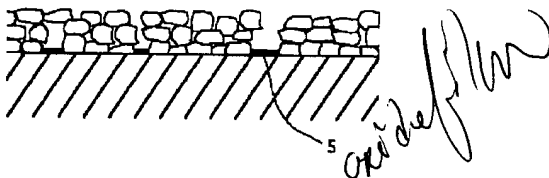
【図3】 本発明によりピンホール部分の金属を酸化処理した基板-水熱合成膜の模式的断面図。

#### 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 結晶粒
- 3 ピンホール
- 4 絶縁物
- 5 酸化膜



【図3】



【図2】

